

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 4 7 8 2 4
Application Number:

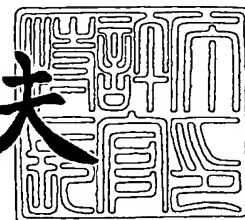
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 4 7 8 2 4]

出 願 人 大塚電子株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 106526

【提出日】 平成15年 2月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/447

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府枚方市町楠葉 1 - 2 4 - 1 4

 【氏名】 関和 三直

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府枚方市東山 2 丁目 2 2 - 1 - 5 0 4

 【氏名】 筒井 和典

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府城陽市寺田北東西 5 3

 【氏名】 森澤 且廣

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区桃山町大島 2 5 - 1 1 6

 【氏名】 藤本 尚司

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府枚方市養父元町 3 - 1 5 - 4 0 6

 【氏名】 豊島 篤

【特許出願人】

 【識別番号】 000206967

 【住所又は居所】 大阪府枚方市招提田近 3 丁目 2 6 - 3

 【氏名又は名称】 大塚電子株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100087701

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 稲岡 耕作

【選任した代理人】

【識別番号】 100101328

【弁理士】

【氏名又は名称】 川崎 実夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011028

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9718276

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 電気泳動速度測定装置
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

試料を閉じ込めることのできるセル、セルの壁の一部を構成する透明電極、透明電極に対向する他方の電極、電極に電圧を印加する電圧印加手段、透明電極を通してセルの中に光を入射させる光入射部、試料からの散乱光のうち入射角に対して一定角度 θ で散乱する散乱光を、透明電極を通して受光する受光部、並びに入射光と出射光との振動数差に基づいて試料中の粒子のドップラー変位を測定する測定部とを備え、

入射ベクトルと出射ベクトルとの差である散乱ベクトルの方向が、前記透明電極面の法線とほぼ同じ方向をなすことを特徴とする電気泳動速度測定装置。

【請求項 2】

散乱ベクトルの向きが電界の方向とほぼ一致することを特徴とする請求項 1 記載の電気泳動速度測定装置。

【請求項 3】

透明電極のセル内面側に白金又は白金合金が被覆されていることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の電気泳動速度測定装置。

【請求項 4】

セルの内面形状が筒状体であり、その両端面に前記電極が形成され、一方が透明電極であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の電気泳動速度測定装置。

【請求項 5】

散乱光測定ポイントが、直方体又は円筒体の中心線と側面内壁との間に位置することを特徴とする請求項 4 記載の電気泳動速度測定装置。

【請求項 6】

試料を閉じ込めることのできるセル、セルの壁の一部を構成する不透明電極、不透明電極に対向する他方の電極、電極に電圧を印加する電圧印加手段、透明電極を通してセルの中に光を入射させる光入射部、試料からの散乱光のうち入射

角に対して一定角度 θ で散乱する散乱光を受光する受光部、入射光と出射光との振動数差に基づいて試料中の粒子のドップラー変位を測定する測定部とを備え、

入射ベクトルと出射ベクトルとの差である散乱ベクトルの方向が、透明電極面の法線とほぼ同じ方向をなし、

前記不透明電極に、入射光が入射する透明な入射窓と、散乱光が出射する透明な出射窓とが設けられていることを特徴とする電気泳動速度測定装置。

【請求項 7】

散乱ベクトルの向きが電界の方向とほぼ一致することを特徴とする請求項 6 記載の電気泳動速度測定装置。

【請求項 8】

不透明電極のセル内面側に白金又は白金合金が被覆されていることを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 記載の電気泳動速度測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、溶液中の粒子の電気泳動速度を測定することができる電気泳動速度測定装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

高分子やその集合体であるコロイド粒子は、水溶液中で、解離基やイオンの吸着により帯電している。この帯電により形成される電位をゼータ（ ζ ）電位という。このような粒子の帯電量を調べるには、粒子に電界をかけてその移動速度（電気泳動速度という）を測定することが行われている。

図 9 は従来の電気泳動速度測定装置の概略断面図である。電気泳動速度測定装置は、直方体又は円筒体のセル 101 の中に、試料（例えば高分子を含む水溶液）S を入れて閉じ込めている。セル 101 の両端面は白金などで形成された電極 102, 103 で構成され、側端面は、透明な石英ガラス 104 で形成されている。電極 102, 103 に直流電圧を印加しながら、1 つの側端面 104 にほぼ垂直にレーザ光線を入射して、所定角度（散乱角度） θ で散乱される散乱光を受

光し、入射光との振動数の差（干渉現象）を測定することにより、試料 S 中の粒子の移動速度を算出する。

【0 0 0 3】

なお、図 9 の構成では、入射光が側端面 1 0 4 に垂直に入り、散乱光が斜めに出て行くので、後に説明する散乱ベクトル q の方向が、粒子の移動速度の方向（紙面水平方向）から散乱角度 $\theta / 2$ だけ傾くので、粒子の移動速度を求めるには、正味の散乱ベクトル q に $\cos (\theta / 2)$ をかける必要がある。

【0 0 0 4】

【非特許文献 1】筒井和典「高分子の界面動電現象と測定法」高分子第 51 巻 7 月号第 500-503 頁 (2002)

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

前記セル内には測定用試料が満たされているが、一般的には、入射光光路と検出用光路が、セル中心付近で交差するように光学配置されており、セル中心付近に存在する粒子の移動速度を観測している。従って、従来は、セル中心部まで入射光が減衰されない非常に希薄な溶液のみを対象としており、試料濃度が高く、光の減衰が大きい場合は、測定精度が著しく悪くなるか、または測定不可能であった。

【0 0 0 6】

光の減衰を少なくして、より広範囲の濃度領域で測定を行うためには、入射光と逆の方向に、戻ってくる散乱光を測定することが有効である。しかしながら、この場合、観測ベクトルである散乱ベクトル（図 7 参照）が、電界方向とほぼ直交するため、電界方向に移動する粒子の移動速度の測定が困難となる。

そこで、本発明は、電極面から光を当てることにより、光の減衰が少なく、良好な感度で測定することのできる電気泳動速度測定装置を提供することを目的とする。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

本発明の電気泳動速度測定装置は、試料を閉じ込めることのできるセル、セル

の壁の一部を構成する透明電極、透明電極に対向する他方の電極、電極に電圧を印加する電圧印加手段、透明電極を通してセルの中に光を入射させる光入射部、試料からの散乱光のうち入射角に対して一定角度 θ で散乱する散乱光を、透明電極を通して受光する受光部、並びに入射光と出射光との振動数差に基づいてドップラー変位を測定する測定部とを備え、入射ベクトルと出射ベクトルとの差である散乱ベクトルの方向が、透明電極面の法線とほぼ同じ方向をなしている（請求項 1）。

【0008】

この構成によれば、透明電極と他方の電極との間に電圧を印加して、透明電極を通してセルの中に光を入射させると、試料からの散乱光のうち入射角に対して一定角度 θ で散乱する散乱光を受光することができる。

入射光の伝播方向の単位ベクトルを k_i 、出射光の伝播方向の単位ベクトルを k_s で表す。図 7 は、入射ベクトル k_i と出射ベクトル k_s との関係を示す図であり、入射ベクトル k_i と出射ベクトル k_s とのなす散乱角は θ となっている。入射ベクトル k_i から出射ベクトル k_s を引いたベクトル q を散乱ベクトルという。

【0009】

$$q = k_i - k_s$$

この発明の構成では、散乱ベクトル q の方向が、透明電極の法線と同じ向きになっている。「入射光と出射光との振動数差に基づいてドップラー変位を測定する測定部」が測定可能なドップラー変位は、散乱ベクトル q の方向の変位であるので、測定部は、透明電極の法線方向の粒子の移動速度を測定することができる。透明電極の法線方向は、電界方向であるので、散乱ベクトルの向きが電界方向とほぼ一致する（請求項 2）。その結果、電極面からあまり奥に入らない部分の、電界方向に沿った粒子の移動速度を測定できる。

【0010】

透明電極のセル内面側に白金又は白金合金が被覆されていれば（請求項 3）、白金又は白金合金の膜は、溶液から透明電極を保護する保護膜として作用する。

セルの具体的形状としては、内面形状が、直方体又は円筒体などの筒状体であり、その両端面に前記電極が形成され、一方が透明電極であるという形状が考え

られる（請求項4）。

その場合、散乱光測定ポイントを、筒状体の中心線と側面内壁との間に設定することが好ましい（請求項5）。図1を参照して説明すると、セル内の粒子の電気泳動速度は矢印Dで示されている。筒状体の端面を構成する透明電極63付近では、周辺から中心への電気浸透流Aの戻り流A1が生じている。この戻り流A1の発生している範囲のうち、戻り流A1の方向がほとんど透明電極63の面に平行であって、法線成分が小さな範囲をBで示す。この戻り流A1の方向がほとんど透明電極の面に平行な範囲Bに向けて光を入射させると、法線方向の電気浸透流に邪魔されずに、試料中の粒子の、法線方向すなわち電界の方向に沿った速度Dを測定できる。

【0011】

本発明の電気泳動速度測定装置は、試料を閉じ込めることのできるセル、セルの壁の一部を構成する不透明電極、不透明電極に対向する他方の電極、電極に電圧を印加する電圧印加手段、透明電極を通してセルの中に光を入射させる光入射部、試料からの散乱光のうち入射角に対して一定角度 θ で散乱する散乱光を受光する受光部、入射光と出射光との振動数差に基づいてドップラー変位を測定する測定部とを備え、入射ベクトルと出射ベクトルとの差である散乱ベクトルの方向が、透明電極面の法線とほぼ同じ方向をなし、前記不透明電極に、入射光が入射する透明な入射窓と、散乱光が出射する透明な出射窓とが設けられている（請求項6）。

【0012】

この構成であれば、電極に入射窓と出射窓とを設けていれば、電極全体を透明にしなくても、不透明電極にすればよい。入射光は入射窓を通してセル内に入射し、散乱体積部分から散乱光が出射窓を通して出射する。したがって、保護膜を設ける必要がなくなり、製造工程の簡略化ができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を、添付図面を参照しながら詳細に説明する。

図3は、電気泳動速度測定装置1の全体光路図である。電気泳動速度測定装置

1 は、レーザ発振装置 2、レーザ発振装置 2 から発射されるレーザ光の光量を調整する ND フィルター 3、レーザ光を反射させるミラー 4、セルの中に光を入射させるためのレンズ 5、試料を閉じ込めているセル 6、試料からの散乱光のうち入射角に対して一定角度 θ で散乱する散乱光を受けるレンズ 7、受光光路上にあるピンホール 9 及びレンズ 10、ならびに光電子増倍管若しくは CCD 素子などで構成される受光器 11 からなる光学系を備えている。また、レーザ発振装置 2 から発射されるレーザ光の一部を分岐するハーフミラー 12、ND フィルター 13、反射板を一方向に振動させることにより反射光の波長に変調を与えて参照光を作る変調器 14、変調器からの参照光と散乱光とを混合するハーフミラー 15 からなる参照光学系を備えている。

【0014】

前記レーザ光の波長は限定されないが、例えば波長 633 nm の赤い可視光が使用される。レーザ光の振動数を ν 、散乱光の振動数を ν' 、参照光の振動数を ν'' で表す。

セル 6 の電極には直流電源 21 から直流電圧（例えば数十ボルト）が印加される。電界 E の方向が一方向のままだと、溶液中の粒子の電気泳動速度が常に一方向になり、粒子がセル 6 の一方に偏るので、ある時間（例えば 1 秒）ごとに電界 E の方向を切り換える切り換えスイッチ 22 が設けられている。

【0015】

そして、切り換えスイッチ 22 の切り換え制御、変調器 14 及び受光器 11 の制御を行うコンピュータ制御部 23 が設けられている。

図 1 は、セル 6 の断面図である。セル 6 の内面形状は直方体又は円筒体となっている。その平行な両端面の一方は透明な石英ガラス 61 で形成され、他方は白金電極 62 で形成されている。石英ガラス 61 の内面には透明電極 63 が形成されている。側面の壁 64 は、ガラス又はセラミックで形成される。

【0016】

図 2 は、石英ガラス 61 及び透明電極 63 の拡大図であり、石英ガラス 61 の上に ITO 膜 63a が形成され、ITO 膜 63a の上に白金 63b がコートされている。ITO 膜 63a と白金 63b とをまとめて透明電極 63 という。入射光

は、前記ミラー 4、レンズ 5、石英ガラス 61、透明電極 63 を通してセル 6 の中に入射される。試料からの散乱光のうち入射角に対して一定角度 θ で散乱する散乱光が、透明電極 63、石英ガラス 61 を通して出射し、前記ピンホール 9 及びレンズ 10 を通って受光器 11 により受光される。透明電極 63 の法線成分は h で表している。

【0017】

以上に説明した電気泳動速度測定装置 1 において、受光器 11 は、試料に電界をかけたときの参照光と散乱光との振動数の変化 $\Delta \nu = \nu' - \nu$ を検出し、これに基づいて粒子の電界 E の方向に沿った速度を測定することができる。ここでドップラー変位 $\Delta \nu$ は、

$$\Delta \nu = (\nu q / 2\pi) \cos(\theta/2) = (\nu n / \lambda) \sin \theta$$

で表される。ここで ν は粒子の移動速度、 q は散乱ベクトルの大きさ、 n は試料媒体の屈折率、 λ は媒体内の光の波長である。従って、ドップラー変位 $\Delta \nu$ を測定して、粒子の移動速度 ν を求めることができる。

【0018】

次に、セル 6 の方の面に設置される石英ガラス及び電極の変形例を説明する。

図 4 は、石英ガラス 61 の側面、すなわち光の入射面 61a を斜めにカットした断面図を示す。これにより、入射光と石英ガラス 61 との入射角、出射光と石英ガラス 61 との出射角を直角にし、入射光が石英ガラス 61 の中に入る際の反射量を低減させ、散乱光線が石英ガラス 61 の中から出て行く際に内面反射量を低減させている。

【0019】

図 5 (a) は、石英ガラス 61 の試料側の面に白金膜 63c を不透明になるまで厚く形成した例を示す断面図であり、図 5 (b) は、同平面図である。白金膜 63c に光を通す機能はなく、電極として機能している。入射光線が通過する個所と散乱光線が通過する個所との、少なくとも 2箇所は、白金膜 63c を形成しないで、石英ガラス 61 が露出している。この石英ガラス 61 が露出した入射光線が通過する個所を入射窓 61b、散乱光が通過する個所を出射窓 61c という。

【0020】

図6は、石英ガラス61の試料側の面を、入射光が入射する個所と、散乱光が出射する個所とを除いて一定の厚さだけ削り取り、その削り取った部分に、白金膜63cを形成した状態を示す断面図である。この構造においても、図5と同じく、この石英ガラス61が露出した入射窓61bを通して入射光線が通過し、出射窓61cを通して散乱光が通過する。白金膜63cは光を通す機能はなく、電極として機能している。

【0021】

以上で、本発明の実施の形態を説明したが、本発明の実施は、前記の形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々の変更を施すことが可能である。

【0022】

【実施例】

図8に示すように、石英ガラス61の上に、幅10mm、厚さ100nmのITO膜63aを、長さ6mmにわたって形成し、その上に白金63bを約4nmコートした。垂直方向の光透過率を測定すると、約50%が得られた。端面間の電気抵抗値を計算してみると、ITOの抵抗率は $1.4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、端面の断面積は 10^{-5} cm^2 であるから、ITOの抵抗値は 8.4Ω となる。白金の抵抗率は $10 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ であるが薄膜にするとこの半分くらいになるようである。端面の断面積は $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ であるから、白金の抵抗値は 38.25Ω となる。両方の合成抵抗は、 $1 / (1 / 8.4 + 1 / 38.25) = 6.9 \Omega$ となる。したがって、白金自体の抵抗率は低いものの、膜厚が薄いため、抵抗値の低減にはそれほど大きく寄与しないことがわかる。

【0023】

図1に示すセル6の石英ガラス61の上に、厚さ100nmのITO膜63aと、その上に厚さ約4nm白金63bを形成して、このセル6の中に、NaClの10mモルと100mモルの2種類の水溶液を入れて、透明電極63に電圧300Vを1秒ごとに切り換えてそれぞれ印加したところ、50時間経過しても、光透過率、電気抵抗に変化は見られなかった。したがって、白金膜の保護膜としての機能が十分に発揮されたと考えられる。

【0024】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、透明電極を通してセルの中に光を入射させ、試料からの散乱光のうち入射角に対して一定角度 θ で散乱する散乱光を、透明電極を通して受光する構成とし、入射光の入射ベクトルと散乱光の出射ベクトルとの差である散乱ベクトルの方向を、透明電極面の法線とほぼ同じ方向に設定しているので、セル内の透明電極面から奥に入らない、透明電極面に近い部分の、透明電極の法線方向すなわち電界の方向に沿った粒子の移動速度を測定できる。したがって、光の減衰が少なく、良好な感度で粒子の移動速度を測定することができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

本発明に使用するセル 6 の断面図である。

【図 2】

セル 6 の一部を構成する石英ガラス 6 1 及び透明電極 6 3 の拡大図である。

【図 3】

本発明の電気泳動速度測定装置 1 の全体光路図である。

【図 4】

石英ガラス 6 1 の光の入射面 6 1 a を斜めにカットした場合の断面図である。

【図 5】

(a) は、石英ガラス 6 1 の試料側の面に白金膜 6 3 c を不透明になるまで厚く形成した例を示す断面図であり、(b) は同平面図である。

【図 6】

石英ガラス 6 1 の試料側の面を、入射光が入射する個所と、散乱光が出射する個所とを除いて一定の厚さだけ削り取り、その削り取った部分に、白金膜 6 3 c を形成した状態を示す断面図である。

【図 7】

入射ベクトル k_i と出射ベクトル k_s との関係を示す図である。

【図 8】

石英ガラス 6 1 の上に、透明電極として ITO 膜 6 3 a を形成し、その上に白

金 6 3 b をコートした状態を示す斜視図である。

【図 9】

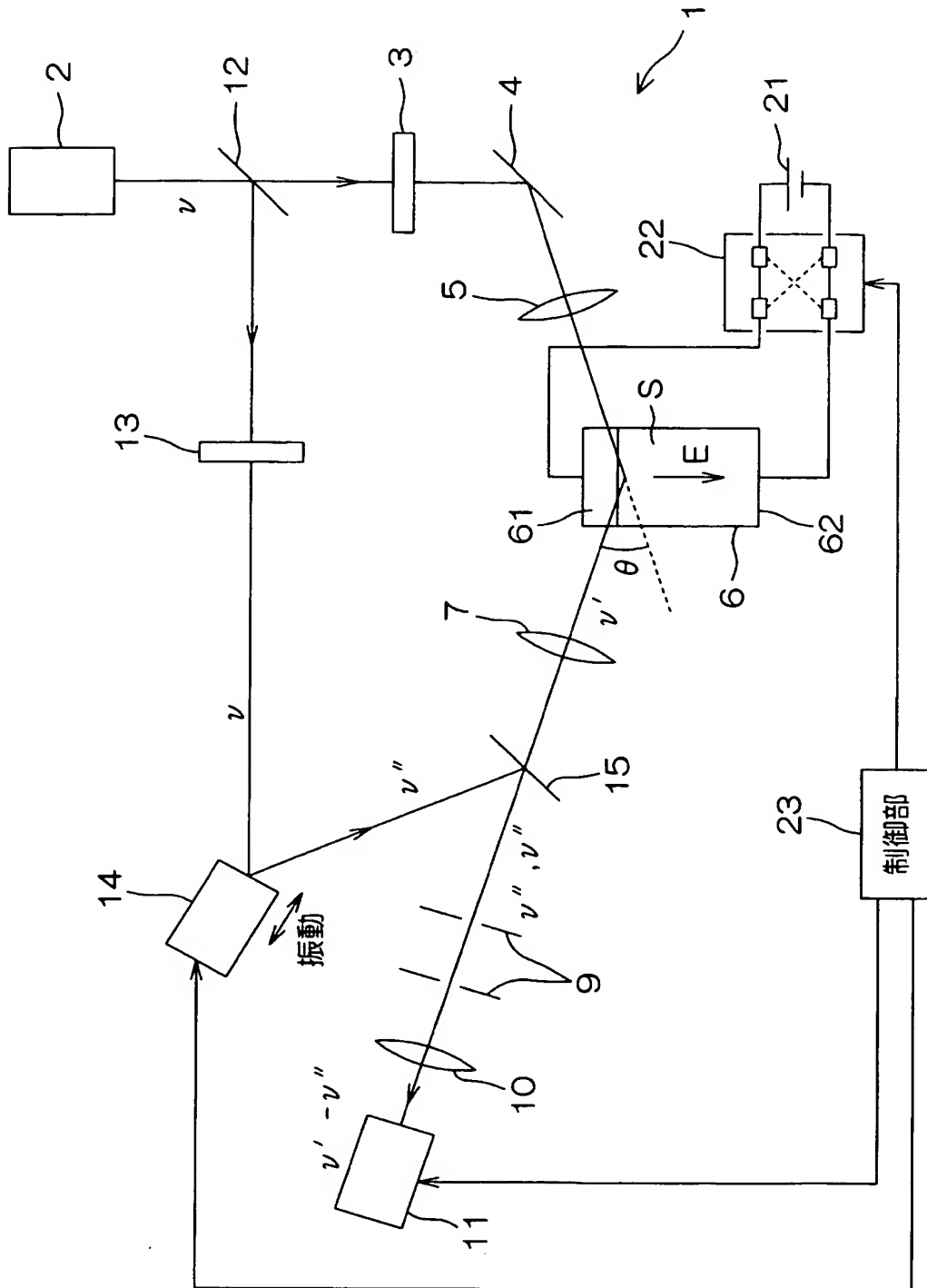
従来の電気泳動速度測定装置の概略断面図である。

【符号の説明】

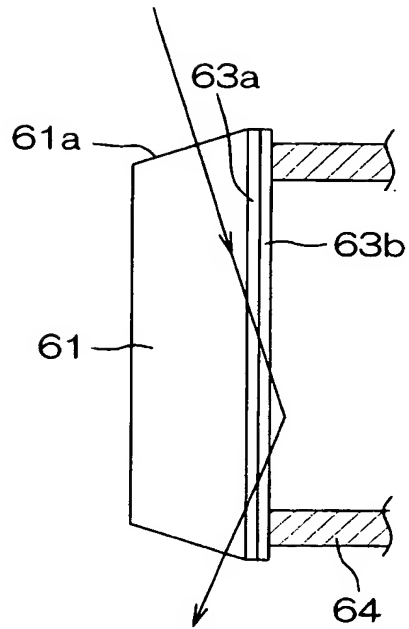
- 1 電気泳動速度測定装置
- 2 レーザ発振装置
- 3 ND フィルター
- 4 ミラー
- 5 レンズ
- 6 セル
- 7 レンズ
- 9 ピンホール
- 10 レンズ
- 11 受光器
- 12 ハーフミラー
- 13 ND フィルター
- 14 変調器
- 15 ハーフミラー
- 21 直流電源
- 22 切り換えスイッチ
- 23 コンピュータ制御部
- 61 石英ガラス
- 63 透明電極
- 63 a ITO 膜
- 63 b コートされた白金膜
- 63 c 白金膜
- 61 b 入射窓
- 61 c 出射窓
- A, A1, A2 電気浸透流

- B 戻り流 A 1 の方向がほとんど透明電極の面に平行な領域
- C セル壁と中心との間にある中間部
- D 粒子の電気泳動速度
- E 電界
- h 法線成分
- S 試料

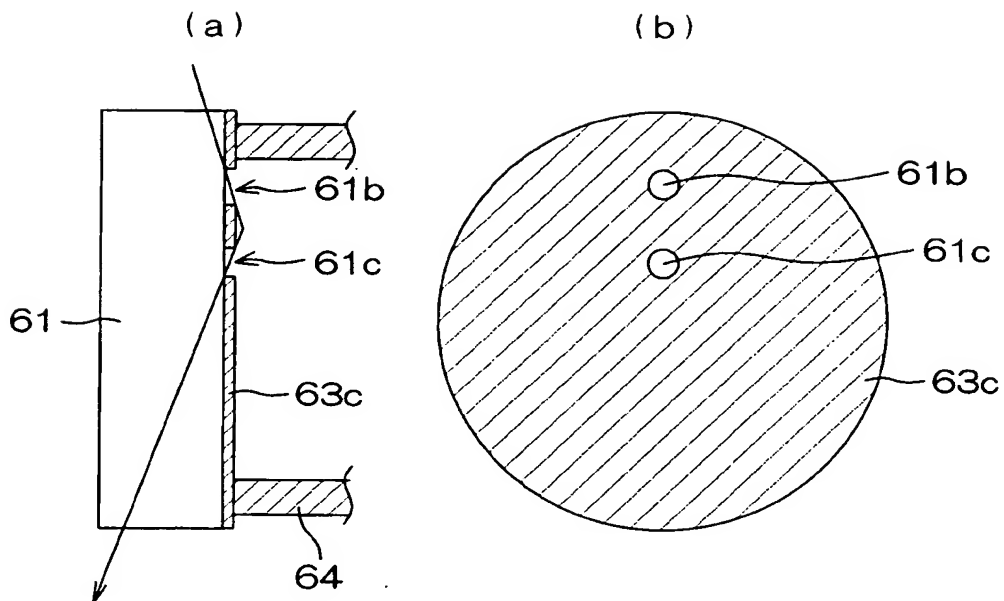
【図 3】



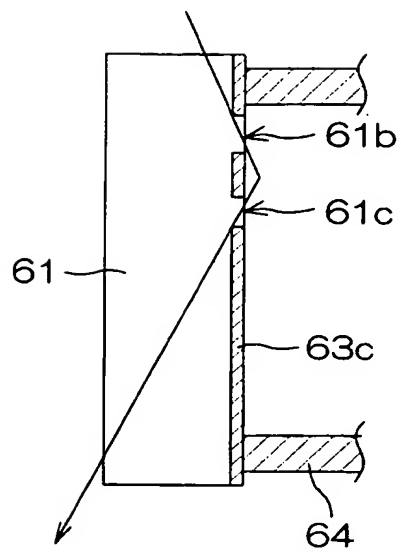
【図 4】



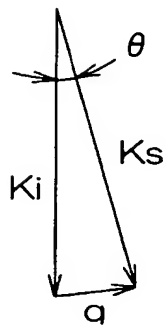
【図 5】



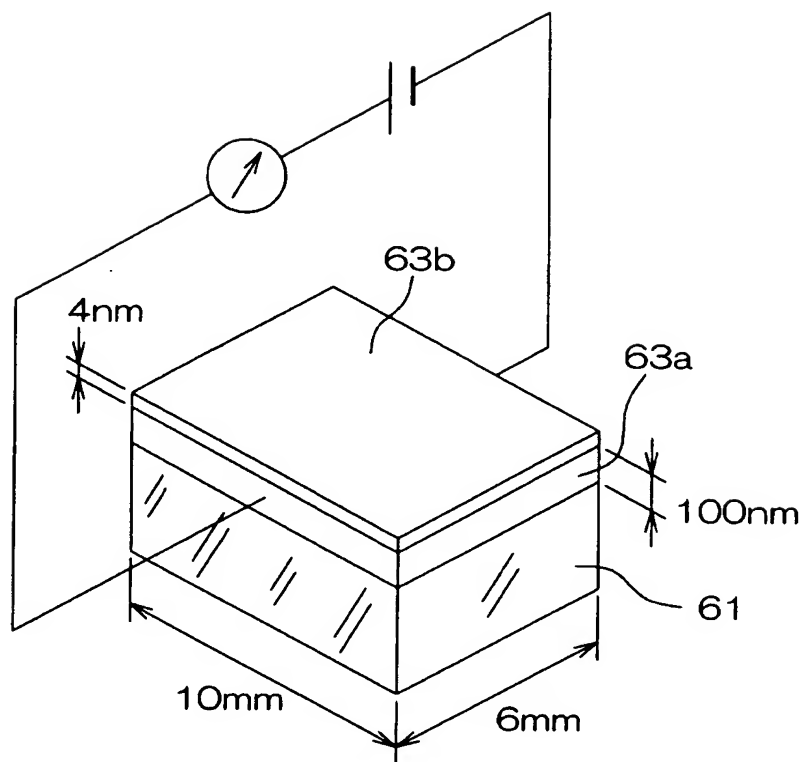
【図 6】



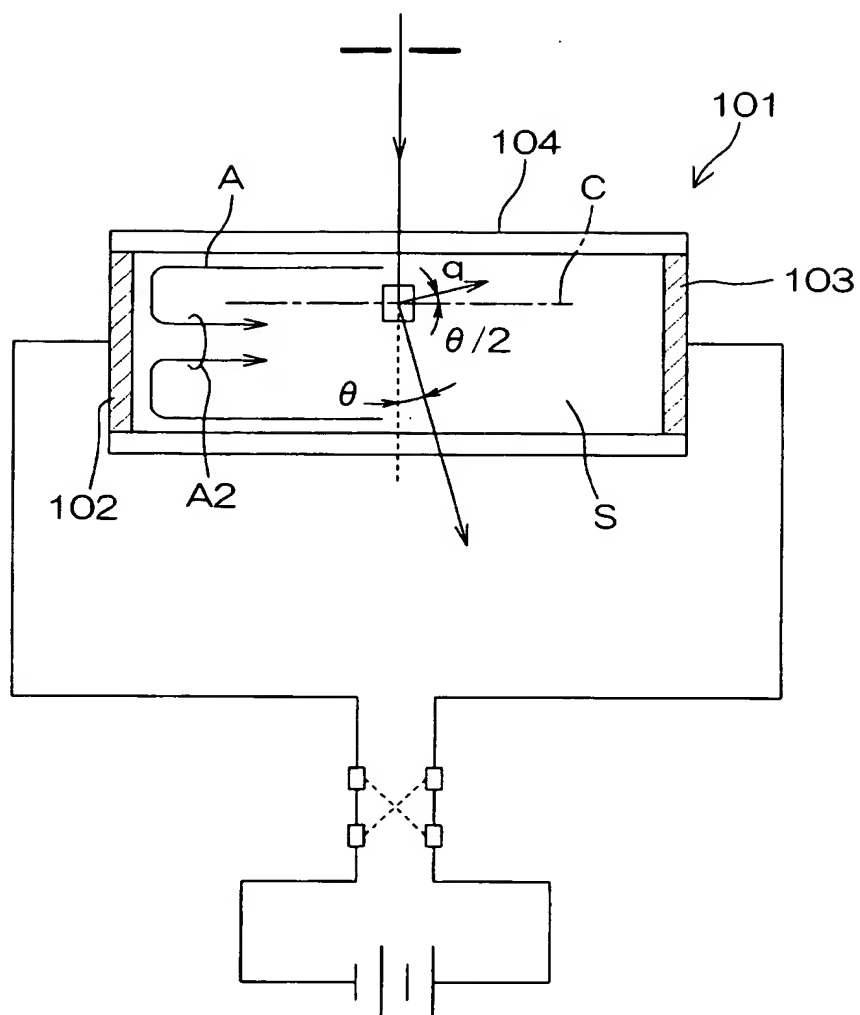
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】電極面から光を当てることにより、光の減衰が少なく、良好な感度で測定することのできる電気泳動速度測定装置を提供する。

【解決手段】試料を閉じ込めることのできるセル6のセルの壁の一部を構成する透明電極63と、透明電極63に対向する他方の電極62と、電極62、63に電圧を印加し、透明電極63を通してセル6の中に光を入射させ、試料Sからの散乱光のうち入射角に対して一定角度 θ で散乱する散乱光を、透明電極63を通して受光し、入射光と出射光との振動数差に基づいてドップラー変位を測定する。入射ベクトルと出射ベクトルとの差である散乱ベクトルの方向が、透明電極面の法線hとほぼ同じ方向をなしている。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 4 7 8 2 4

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 2 0 6 9 6 7]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府枚方市招提田近 3 丁目 2 6 - 3

氏 名

大塚電子株式会社